

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-135492

(43)Date of publication of application : 16.05.2000

(51)Int.Cl. C02F 1/58
C02F 1/70

(21)Application number : 10-310224

(71)Applicant : ASAHI ENG CO LTD
KURITA WATER IND LTD

(22)Date of filing : 30.10.1998

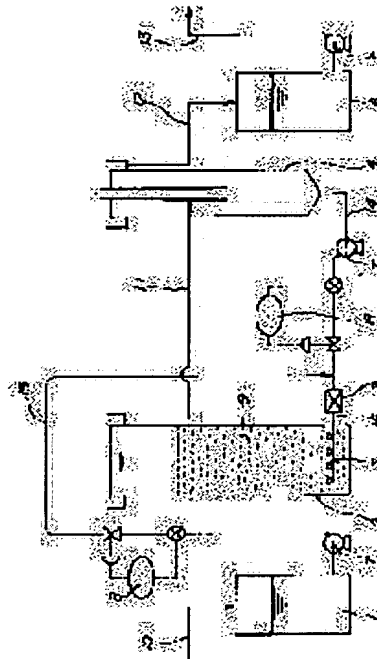
(72)Inventor : ARAKI EIJI
AMANO EIJI
ENOMOTO TAKASHI

(54) DECOMPOSITION TREATMENT OF HYDROGEN PEROXIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To continuously, efficiently and moreover in a short time decompose hydrogen peroxide incorporated in high concn. in waste water without executing pH adjusting and neutralizing treatment with acid/alkali, or the like.

SOLUTION: In the decomposition treatment, the high concn. hydrogen peroxide incorporated in raw water is subjected to the decomposition treatment at a fluidized bed type active carbon column 2. In such a case, the raw water is supplied into the fluidized bed type active carbon column 2 after being diluted and mixed with circulating water and also the upward stream velocity in the fluidized bed type activated carbon column 2 is ≥ 40 m/h and hydrogen peroxide load is ≤ 50 kg H₂O₂/m³ active carbon.h.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-135492

(P2000-135492A)

(43) 公開日 平成12年5月16日 (2000. 5. 16)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターコード (参考)
C 0 2 F 1/58	Z A B	C 0 2 F 1/58	Z A B H 4 D 0 3 8
1/70		1/70	Z 4 D 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-310224

(22) 出願日 平成10年10月30日 (1998. 10. 30)

(71) 出願人 000116736

旭エンジニアリング株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(71) 出願人 000001063

栗田工業株式会社

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

(72) 発明者 荒木 栄治

東京都港区港南4-1-8 リバージュ品

川ビル 旭エンジニアリング株式会社内

(74) 代理人 100090893

弁理士 渡邊 敏

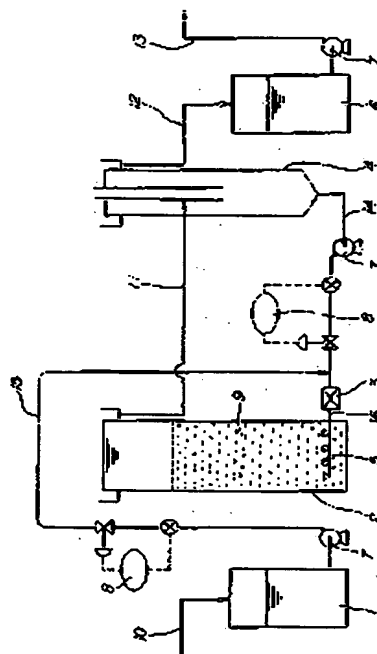
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 過酸化水素の分解処理方法

(57) 【要約】

【課題】 酸・アルカリなどによるpH調整や中和処理をすることなく、排水中に高濃度に含有する過酸化水素を連続的かつ効率よく、しかも短時間で分解処理することができる過酸化水素の分解処理方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 原水中に含有する高濃度な過酸化水素を流動床式活性炭塔で分解処理する方法であって、原水を循環水で希釈・混合してから流動床式活性炭塔に供給するとともに、その流動床式活性炭塔内の上向流速を40 m/h以上、過酸化水素負荷を50 kg H₂O₂/m³活性炭・h以下にする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 原水中に含有する高濃度な過酸化水素を流動床式活性炭塔で分解処理する方法であって、原水を循環水で希釈・混合してから流動床式活性炭塔に供給するとともに、その流動床式活性炭塔内の上向流速を40m/h以上、過酸化水素負荷を50kgH₂O₂/m³活性炭・h以下にしたことを特徴とする過酸化水素の分解処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は原水中に高濃度に含有する過酸化水素を、活性炭の触媒作用を利用して効率よく分解処理して除去する過酸化水素の分解処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、例えば半導体産業における集積回路素子の単結晶の洗浄方法には、基板に付着している汚れの種類、性質に応じて最適な洗浄剤あるいは洗浄法が採用されている。すなわち、例えば有機物質からなる汚れなどについては、トリクレン類などのような塩素系有機溶剤や中性界面活性剤などとの併用が有効であるし、重金屬などの付着汚れなどについては酸やアンモニアなどが有効である。しかし、近年排水規制が一段と厳しくなって塩素系有機溶剤などの使用が禁止されると、強力な酸化作用を有するものの比較的分解しやすい過酸化水素が主たる洗浄剤として登場してきた。そして、半導体産業において、かかる過酸化水素を洗浄剤として使用すると、そもそも半導体産業から発生する排水中には各種のイオン、微粒子懸濁物、各種有機物などが含有しているのが一般的なので、これら排水を中和処理する工程において、洗浄剤として使用した過酸化水素の残留分が作用して沈殿したり、汚泥物などを浮遊・浮上せしめて、排水の処理効果を著しく阻害してしまう。

【0003】また、医療用薬品や注射液などの製造工程に敷設された配管の内壁を洗浄するために、多量の過酸化水素を使用するケースがあるが、多量に発生する過酸化水素を含有した廃液は水質汚濁防止法の規制により、そのままの状態では下水道などへ放流することはできない。したがって、かかる過酸化水素を極力除去するために、例えば重亜硫酸ソーダなどによる還元反応によって過酸化水素を分解処理する方法があるが、この方法によると、重亜硫酸ソーダ以外に当然ながら発生する酸を中和するための中和剤が必要となるので、過酸化水素を処理するために新たに化学物質を追加投入しなければならないといった事態になり、排水中に多量の化学物質を投入することは排水規制上あるいは公害防止上はもちろん、経済的にも大いに問題があった。

【0004】そこで、以前から上記したような問題点を解決すべく、過酸化水素を活性炭で分解処理する技術がいろいろと検討・開発されてきている。例えば、特開昭

63-39695号公報には、過酸化水素含有水に鉄塩を添加し、pH2〜3.5に調整して活性炭と接触させる処理方法が提案されている。また、実公平2-43515号公報には、pH10以上に調整した過酸化水素を含む水溶液を固定粒状活性炭充填層の上面に直接散布して、活性炭層によって接触分解する過酸化水素の除去装置が記載されている。しかしながら、前者の処理方法は、上記したようにアルカリで中和処理する必要があるため、各種薬剤費とpH調整器ならびにそれに伴う複雑な制御系装置が必要となるので、コスト的に問題があり、後者の除去装置は、苛性ソーダなどでpH10以上に調整しなければならないので、上記した問題点が未解決のまま残っているうえに、粒状活性炭充填層は固定床式なので、過酸化水素濃度に限界があり、あまり高濃度な過酸化水素の分解処理には不適である。

【0005】一方、実用新案登録第2560167号公報には、処理水槽に貯留された過酸化水素を含んだ廃液が循環管路系を通過して粒状活性炭フィルターへ循環・通水して過酸化水素を分解処理する過酸化水素水の分解装置が記載されている。この装置によれば、確かに各種薬剤を一切使用せずに、粒状活性炭フィルターで過酸化水素を分解処理するものではあるが、この分解処理装置はバッチ方式なので、大量に発生する排水を処理するためには膨大な設備が必要となり、過酸化水素を高濃度に含有する排水の処理は不可能であり、また、分解処理にかなりの時間がかかるといった致命的な問題が残っている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、上記したような従来技術の欠点に鑑み、これらの問題点を解決するためになされたものであって、酸・アルカリなどによるpH調整や中和処理をすることなく、排水中に高濃度に含有する過酸化水素を連続的かつ効率よく、しかも短時間で分解処理することができる過酸化水素の分解処理方法を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】以上のような目的を達成するために、本発明では次のような過酸化水素の分解処理方法を提供するものである。すなわち、本発明になる過酸化水素の分解処理方法は、原水中に含有する高濃度な過酸化水素を流動床式活性炭塔で分解処理する方法であって、原水を循環水で希釈・混合してから流動床式活性炭塔に供給するとともに、その流動床式活性炭塔内の上向流速を40m/h以上、過酸化水素負荷を50kgH₂O₂/m³活性炭・h以下にしたことを特徴とするものである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面に示す実施例を基に説明する。図1は本発明に係わる過酸化水素水の分解処理装置の一実施態様例を示す概略説

明図である。(1)は原水槽であり、原水槽(1)には過酸化水素を高濃度に含有する原水(以下、単に原水と略称する)が配管(10)を経て供給されてくる。

(2)は粒状活性炭(9)を所定量充填した流動床式活性炭塔であり、原水はスタティックミキサー(3)で循環水と混合されて所定倍率に希釈され、流動床式活性炭塔(2)の底部に複数設けられた噴出口(5)から連続的に通水される。流動床式活性炭塔(2)内で粒状活性炭(9)に過酸化水素が接触すると、水と酸素に分解され、酸素は気泡となって上向流循環水に同伴されて上昇し、流動床式活性炭塔(2)上部にて大気へ放出される。

【0009】流動床式活性炭塔(2)内を上向流して粒状活性炭(9)と接触し、過酸化水素が分解処理された循環水(処理水)は、流動床式活性炭塔(2)から溢流して、配管(11)を経て循環槽(4)に送られる。循環槽(4)の下部より抜き出された循環水は配管(14)を経てスタティックミキサー(3)へ送られ、配管(15)を経て供給されてくる原水を希釈する。そして、循環水と混合して希釈された原水は流動床式活性炭塔(2)に配管(16)を経て連続的に供給される。循環槽(4)に送られた循環水のうち、原水供給量に見合う処理水は、上部より溢流し、配管(12)を経て処理水槽(6)へ送られ、配管(13)を経て系外へ放流される。なお、図中(7)はポンプ、(8)は流量調節計である。

【0010】本発明に係わる分解処理装置は、以上のような構成になっており、次にその一連の処理工程を説明すると、まず、原水の分解処理に先立って、流動床式活性炭塔(2)および循環槽(4)に通常の水を所定量貯留しておき、ポンプ(7)を作用して循環槽(4)内の水を配管(14)→スタティックミキサー(3)→配管(16)→流動床式活性炭塔(2)→配管(11)と循環させた後、配管(10)から原水槽(1)へ連続的に送られてくる原水を配管(15)を経てスタティックミキサー(3)へ供給する。そして、配管(15)からの原水は配管(14)からの循環水で希釈・混合されて、流動床式活性炭塔(2)へ送られる。

【0011】流動床式活性炭塔(2)内には粒状活性炭(9)が所定量充填されて流動状態となっており、流動床式活性炭塔(2)内の底部に配設された噴出口(5)は上方に向かって吹き出すようになっているので、噴出口(5)から吹き出す原水と循環水との混合水は上向流となって粒状活性炭(9)と接触し、混合水に含有している過酸化水素が分解される。そして、分解された酸素ガスは上向流循環水に同伴されて系外へ放出される。過酸化水素を分解して流動床式活性炭塔(2)から溢流し、配管(11)を経て循環槽(4)へ送られる循環水(処理水)に含有する過酸化水素の濃度は、既に十分に低下しているため、原水供給量に見合う処理水は沈殿槽

の構造をもった循環槽(4)の上部より清澄水となって溢流し、配管(12)を経て処理水槽(6)へ送られて、そのままの状態では配管(13)を経て系外へ放流される。

【0012】一方、循環槽(4)内の循環水は、循環槽(4)の下部より浮遊する微粒子状態の活性炭も同伴させて、配管(14)を経てスタティックミキサー(3)へ送られ、配管(15)から送られてくる原水を希釈する。そして、循環水で希釈・混合された原水は、流動床式活性炭塔(2)へ連続的に供給され、原水中の過酸化水素は連続的に分解処理されていくものである。

【0013】以上のような分解処理装置において、本発明になる過酸化水素の分解処理方法の特徴は、過酸化水素を高濃度(例えば50、000mg/l以上)に含有している原水を循環水で希釈・混合してから流動床式活性炭塔(2)に供給して分解処理するとともに、その流動床式活性炭塔(2)内の底部に配設された噴出口

(5)から吹き出す原水と循環水との混合水による流動床式活性炭塔(2)内の上向流速度を40m/h以上とし、かつ、流動床式活性炭塔(2)における過酸化水素の負荷を50kgH₂O₂/m³活性炭・h以下、すなわち、1時間に1m³の活性炭で分解処理する過酸化水素の量を50kg以下にしたことにある。

【0014】原水中の過酸化水素を分解処理する活性炭の能力は、その粒度、細孔構造および吸着平衡時の吸着能力によって決まり、とりわけ過酸化水素と活性炭粒子との接触機会を如何に増大させるかが重要である。したがって、固定床式活性炭塔ではその構造上から過酸化水素と活性炭粒子との接触がどうしても制約されるので、活性炭を浮遊状態に保つことによって過酸化水素との接触の機会を増大させることができ、かつ分解生成した酸素ガスの放出が容易な流動床式活性炭塔(2)を採用するのが好ましい。

【0015】また、活性炭の粒径サイズはあまり粗いと流動床式活性炭塔(2)内において安定した流動層を得ることができないし、あまり微細な活性炭では流動床式活性炭塔(2)内においていたずらに浮遊して、過酸化水素との接触機会が減少したり、あるいは流動床式活性炭塔(2)から溢流した循環水(処理水)と一緒に塔外へ流出してしまうので、活性炭の粒径サイズは0.8mm~1.6mm程度が好ましい。また、流動床式活性炭塔(2)内の底部に配設された噴出口(5)から吹き出す原水と循環水との混合水による流動床式活性炭塔

(2)内の上向流速度があまり低いと、活性炭が流動床式活性炭塔(2)内で好ましい状態で浮遊せずに分解した酸素ガスによる、いわゆるスラッキング現象が生じるおそれがあるので、流動床式活性炭塔(2)内における上向流速度は最低でも40m/h以上に維持しておくのが好ましい。

【0016】更に、流動床式活性炭塔(2)内で過酸化

水素が分解処理されて溢流した循環水（処理水）の過酸化水素濃度と、流動床式活性炭塔（2）内における過酸化水素負荷とは、ほぼ比例関係にあり、過酸化水素負荷を小さくすれば、処理水の過酸化水素濃度が低くなり、過酸化水素負荷を大きくすれば、処理水の過酸化水素濃度が高くなる。そして、過酸化水素負荷があまり大きいと、酸素ガスの気泡が活性炭界面において激しく発生し、活性炭の巻き上げも大きくなって過酸化水素の分解処理効率が急激に低下する。したがって、流動床式活性炭塔（2）内における過酸化水素負荷は、 $50 \text{ kg H}_2\text{O}_2 / \text{m}^3 \text{ 活性炭} \cdot \text{h}$ 以下に留めるのが望ましい。なお、当然ながら、活性炭を長時間使用していると、活性炭が微細に分解されたり、過酸化水素を分解処理する能力が低下してくるので、定期的にメイクアップする必要がある。

【0017】また、過酸化水素を高濃度に含有している原水を直接流動床式活性炭塔（2）内に通水せずに、一旦循環水で希釈・混合してから流動床式活性炭塔（2）に供給する方式。すなわち、流動床式活性炭塔（2）内で過酸化水素を分解処理した処理水を循環水として利用し、供給されてくる原水を連続的に希釈・混合してから再度流動床式活性炭塔（2）へ供給することによって、*

<試験結果>

	単 位	ケース1	ケース2	ケース3
原 水 供 給 量	l/h	1.8	3.6	6.3
原 水 の 希 釈 倍 率	倍	434	216	121
混合水の過酸化水素濃度	mg/l	245	500	920
処理水の過酸化水素濃度	mg/l	15	32	90
過 酸 化 水 素 負 荷	$\text{kg H}_2\text{O}_2 / \text{m}^3 \text{ 活性炭} \cdot \text{h}$	10.6	21.3	38.0

【0020】ここで、上記の試験結果をケース3を例にとって説明すると、まず、循環ポンプ（7）を作動して、循環水を、循環槽（4）→スタティックミキサー（3）→流動床式活性炭塔（2）の順路で循環させておく。そして、原水槽（1）から、過酸化水素濃度10wt%の原水を6.3l/hで供給するとともに、この原水をスタティックミキサー（3）で循環水と混合し、過酸化水素濃度を121倍に希釈してから流動床式活性炭塔（2）に通水する。このとき、流動床式活性炭塔（2）の底部に配設された噴出口（5）から吹き出す原水と循環水との混合水の過酸化水素濃度は、 920 mg/l であった。そして、流動床式活性炭塔（2）で過酸化水素を分解処理して、その流動床式活性炭塔（2）から溢流した処理水の過酸化水素濃度を測定したら、90

* 原水中の過酸化水素を連続的に分解処理するようにしているが、流動床式活性炭塔（2）内へ通水する際の原水と循環水との混合水の過酸化水素濃度は、 $1,000 \text{ mg/l}$ 以下とするのが好ましく、例えば原水の過酸化水素濃度が $50,000 \text{ mg/l}$ の場合は循環水で約50倍に（過酸化水素濃度が $1,000 \text{ mg/l}$ 以下になるまで）希釈してから、流動床式活性炭塔（2）内に通水するのが望ましい。

【0018】次に、図1の説明図に基づいて製作した試験装置で、下記の運転条件で確認したデータを表1に示す。

流動床式活性炭塔：直径146mm×高さ2000mm

活性炭層：高さ1000mm

使用活性炭：武田工業製 X-7100球形炭

平均粒径1.3mm～1.6mm

循環槽：直径100mm×高さ1000mm

原水中の過酸化水素濃度：10wt%

循環水量：770l/h

流動床式活性炭塔内の上向流速度：46m/h

活性炭層開率：31%

【0019】

【表1】

mg/l となった。なお、このときの流動床式活性炭塔（2）内における過酸化水素負荷は $38 \text{ kg H}_2\text{O}_2 / \text{m}^3 \text{ 活性炭} \cdot \text{h}$ であった。

【0021】

【発明の効果】以上のように、本発明になる過酸化水素の分解処理方法は、過酸化水素を高濃度に含有する原水を循環水で希釈・混合してから流動床式活性炭塔に供給し、その流動床式活性炭塔内の底部から吹き出す原水と循環水との混合水による上向流にて活性炭を流動させて、原水中の過酸化水素を分解処理するが、このときの流動床式活性炭塔内の上向流速度を 40 m/h 以上としたので、スラッキング現象が発生することなく、また、活性炭 1 m^3 あたりの過酸化水素分解量を示す過酸化水素負荷を $50 \text{ kg H}_2\text{O}_2 / \text{m}^3 \text{ 活性炭} \cdot \text{h}$ 以下と

したので、効率よく分解処理することができる。本発明によれば、従来技術のようにアルカリなどによるpH調整や中和処理を一切必要とせず、過酸化水素を例えば50,000mg/l以上含有するような高濃度の原水でも連続的に、かつ短時間に効率よく分解処理することができるようになるので、当業界に及ぼす効果には著しいものがある。

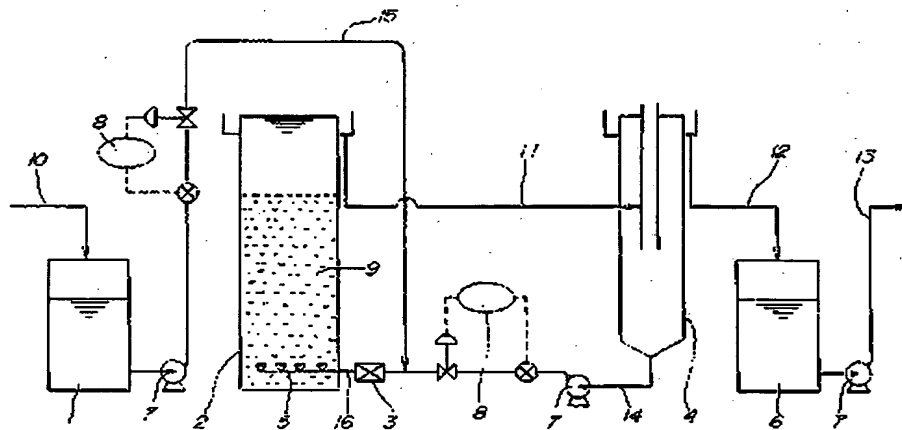
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る過酸化水素水の分解処理装置の一例を示す概略説明図

*【符号の説明】

- 1 原水槽
- 2 流動床式活性炭塔
- 3 スタティックミキサー
- 4 循環槽
- 5 噴出口
- 6 処理水槽
- 7 ポンプ
- 8 流量調節計
- *10 9 活性炭

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 天野 英二
東京都港区港南4-1-8 リバーージュ品
川ビル 旭エンジニアリング株式会社内

(72)発明者 榎本 俊
東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田
工業株式会社内

Fターム(参考) 4D038 AA08 AB26 BA02 BA06 BB06
4D050 AA13 AB33 BC05 BD02 BD08
CA06